UEBER

# DIE EINWIRKUNG

DES

# TROCKNEN CHLORGASES

AUF

# HYDROBENZAMID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

**THEODOR MÜLLER**

AUS FRANKFURT A. M.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

**GÖTTINGEN,**

DRUCK DER UNIV.-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1859.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0108

Veranlassung zu nachstehender Arbeit gab vorzüglich eine Untersuchung von C. Wicke *) über das Chlorbenzol, worin er nachweist, dass dasselbe als das Chlorür eines zweisäurigen Alkohols zu betrachten sei.

Da Wurtz kurz zuvor den ersten zweisäurigen Alkohol aus der Reihe der fetten Säuren, den Glycolalkohol, entdeckt und mehrere Derivate desselben dargestellt hatte, so lag es nahe, ähnliche Untersuchungen auch in Bezug auf die zum Benzolalkohol gehörige Gruppe anzustellen.

Denkt man sich den Benzoläther aus dem Alkohol analog den Anhydriten der zweibasischen Säuren durch Austritt von zwei Atomen Wasser aus der Säure entstehend, so hätte man die entsprechenden Zersetzungsformeln zu schreiben:

$$\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 - 2HO = C_8 H_4 O_4 \Big\} O_2$$

Bernsteinsäure. Bernsteinsäureanhydrit.

$$\left.\begin{matrix} C_{14} H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 - 2HO = C_{14} H_6 \Big\} O_2$$

Benzolalkohol. Benzoläther.

Somit wäre derselbe isomer mit dem Benzaldehyd und es scheint auch, dass der Aether sehr leicht sich in diesen umsetzt. Denn versucht man den Alkohol durch Zusammenbringen des Essigsäure-Benzoläthers mit Kali

*) Siehe dessen Dissertatio inauguralis Göttingen 1857.

darzustellen, so erhält man nur Benzaldehyd. Man kann annehmen, dass in der That sich zuerst Benzolalkohol bildet, der aber sogleich in den Aether und Wasser zerfällt, und dass der Benzoläther sich auch sogleich in Benzaldehyd oder Bittermandelöl umsetzt; wie es denn dahin gestellt bleiben muss, ob überhaupt zwei verschiedene Verbindungen Benzoläther und Bittermandelöl existiren. Nur das letztere ist wirklich beobachtet, und möglicher Weise hängt es nur von der Natur des einwirkenden Reagenses ab, ob das Bittermandelöl die Metamorphosen eines Aldehyds oder Aethers erleidet.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt nach den Versuchen von Wurtz der Glycoläther; denn versucht man es, denselben aus dem Glycolalkohol durch Behandeln mit Chlorzink darzustellen, so erhält man unter Wasserausscheidung nur Acetylaldehyd, der polymer ist mit dem Aether.

Es sind hier Gründe der Analogie, die uns zur Annahme der Polymerie veranlassen und uns bestimmen, dem Aether die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_4\ H_4 \\ C_4\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ zu geben, also isomer mit Benzoin, indem Wurtz *) Verbindungen von der Formel $\left.\begin{matrix} C_4\ H_4 \\ (C_4\ H_5)\ K \end{matrix}\right\} O_4$ dargestellt hat.

Lässt man auf den Benzaldehyd und das Benzoin wässriges Ammoniak einwirken, so erhält man merkwürdiger Weise wieder polymere Verbindungen, das Hydrobenzamid $C_{42}\ H_{18}\ N_2$ und das Benzoinamid $C_{84}\ H_{36}\ N_4$.

Ich glaube nicht, dass es viele Beispiele der Art giebt, wo wir mit solcher Bestimmtheit sagen können,

*) Comptes rendues XLVII. p. 346.

dass die Polymerie nicht auf einer Ungleichwerthigkeit der Atome oder der verschiedenen Gruppirung derselben beruhen könne.

Leider ist bis jetzt die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf das Benzoin und den Benzaldehyd nur in Beziehung zu letzterem näher studirt und die dabei stattfindende Bildung von Chlorbenzol und Phosphoroxychlorid nachgewiesen, wogegen es noch in Frage steht, ob aus dem Benzoin auf analoge Weise sich eine mit dem Chlorbenzol polymere Verbindung erhalten lasse.

Aehnlich nun wie wir Amidverbindungen der zweibasischen Säuren aus deren Anhydriten erhalten

$$C_8 H_4 O_4 \left\{ O_2 + 2(NH_3) = N_2 \left\{ \begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right. + 2HO \right.$$

so stand zu erwarten, dass aus den Aethern der zweisäurigen Alkohole Aminbasen sich bilden und es stellte Limpricht*) auch die Ansicht auf, das Hydrobenzamid sei nichts anderes, als das Tribenzolamin $N_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_6 \\ C_4 H_6 \\ C_4 H_6 \end{matrix} \right.$

Das Ammoniak wäre also ein Reagens, dem gegenüber das Bittermandelöl sich nicht wie ein Aldehyd, sondern wie der Benzoläther verhielte.

Bis jetzt entbehrt jedoch diese Ansicht jeder näheren Begründung; denn auch die Thatsache, dass bei Einwirkung von Ammoniak auf Essigsäure-Benzoläther Hydrobenzamid entsteht, lässt sich ganz einfach dahin deuten, dass ähnlich, wie bei der Zersetzung durch Kali, zuerst Benzaldehyd gebildet, dieser aber durch das überschüssige Ammoniak in Hydrobenzamid übergeführt werde.

Ausserdem verhält sich aber auch Hydrobenzamid

---

*) Annalen Bd. 101. S. 291.

durchaus nicht wie eine Basis, indem es durch alle wässrigen Säuren unter Wasseraufnahme in Bittermandelöl und Ammoniak zersetzt wird.

Selbst trocknes Salzsäuregas scheint in der Kälte zersetzend auf Hydrobenzamid zu wirken, wie Ekman's noch nicht veröffentlichte Versuche ergeben. Sicher ist diese Zersetzung, wenn der Salzsäure Luft beigemengt ist. Ueber die Art derselben ist noch nichts mit Sicherheit ermittelt.

Wird das mit Salzsäuregas behandelte Hydrobenzamid im Salzsäurestrom destillirt, so geht ein bei etwa 210° siedendes chlorhaltiges Oel über und bleibt eine verschiedene kristallinische Verbindungen enthaltende Masse zurück.

Dieses Verhalten spricht ebenfalls gegen die Annahme der Identität von Hydrobenzamid und Tribenzolamin, da im Allgemeinen die Aminbasen sich ohne Zersetzung mit Salzsäuregas vereinigen. Es ist daher kein Grund vorhanden, weshalb man nicht mit mehr Recht das Amarin $C_{42} H_8 N_2$, das gut kristallisirende Salze giebt, oder das Lophin, die wahrscheinlich beide mit Hydrobenzamid isomer sind, als Tribenzolamin ansehen sollte.

Ganz übergehen kann ich hiebei die nach dem heutigen Stande der Chemie unhaltbaren Hypothesen Laurent's über die Constitution des Amarins, Hydrobenzamids und mehrerer anderer mit diesen isomerer Körper, wie er sie unter anderen Annal. 38. S. 327 ausspricht.

Es ist wohl eine der schwierigsten, aber auch für eine klare Theorie der Zusammensetzung organischer Körper höchst wichtige Aufgabe, die wahre Ursache für die Polymerie und Isomerie so vieler Verbindungen aufzufinden.

Zwar giebt uns die Dampfdichte flüchtiger Verbin-

dungen vielfach einen physikalischen Nachweis, dass Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung polymer und nicht isomer sind.

Auch hat man auf Grund physikalischer Erscheinungen eine Ungleichwerthigkeit der Atome eines und desselben Elementes angenommen und diesen eine verschiedene Stellung in der Verbindung selbst angewiesen. So nahm man z. B. zwei verschiedene Sauerstoffe an, verschieden durch ihr specifisches Volumen. Und gerade dieses gleichzeitige Vorkommen eines und desselben Elementes in verschiedenen Modificationen kann, wenn diese Untersuchungen mehr ausgedehnt werden, für die Feststellung einer rationellen Formel der Verbindungen eine Hauptstütze werden. Wie vorsichtig man jedoch hiebei zu Werke gehen muss, zeigt gerade das Beispiel vom Benzaldehyd. Denn betrachten wir denselben wirklich als einen Aldehyd und nehmen in ihm ein sauerstoffhaltiges Radikal Benzoyl an, so müsste sein specifisches Volumen = 1,222 sein. Lassen wir dagegen die Sauerstoffatome ausserhalb des Radikals stehen und betrachten ihn als Benzoläther, so wäre sein specifisches Volumen = 117,8. Der Versuch ergiebt 118,4, somit der letzteren Formel entsprechend, obgleich die Analogie mit den übrigen Aldehyden, deren specifische Volumsbestimmung eine der ersteren Formel analoge Zusammensetzung erfordert, auch für das Bittermandelöl diese wahrscheinlicher macht.

Ob überhaupt die physikalischen Untersuchungen schon so weit gediehen sind, um die daraus gezogenen Schlüsse ganz allgemein zu rechtfertigen, mag dahin gestellt bleiben; jedenfalls stehen uns für nicht leicht flüchtige Verbindungen noch keine ähnlichen Mittel zu Gebote, um mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf physikalischem Wege über ihre Zusammensetzung ein Urtheil

abzugeben. Wir müssen uns hier vielmehr meist damit begnügen, aus den Zersetzungsprodukten auf die Constitution zurückzuschliessen, diesen entsprechend dem Körper einen Platz in einer chemischen Gruppe anzuweisen. Dieser Weg ist jedoch ein sehr unsicherer, denn indem wir den Körper zersetzen, bringen wir ihn aus dem Zustande der Ruhe heraus. Unter Constitution verstehen wir aber gerade die Lagerung der Atome in der Verbindung, so lange sie sich in Ruhe befindet.

Es konnte daher hier in Betreff der Körper Hydrobenzamid, Amarin und Lophin, die alle in Bezug auf ihre empyrische Zusammensetzung Anspruch auf den Namen Tribenzolamin zu haben scheinen, und die alle zu den nicht leicht flüchtigen gehören, nur der chemische Versuch entscheiden. Ich wählte hiezu das Hydrobenzamid, und zwar speciell die Einwirkung des trocknen Chlorgases auf dasselbe.

So weit unsere Kenntnisse bis jetzt gehen, standen zwei Möglichkeiten für die Art dieser Einwirkung offen, entweder es bildete sich ein Chlorsubstitutionsprodukt des Hydrobenzamids unter Abscheidung von Salzsäure, die weggehen oder sich mit jenem vereinigen konnte, oder auch es fand eine tiefer gehende Zersetzung statt, für die wir freilich bis jetzt so gut wie keine Analogien hatten. Selbst die so sehr hypothetische Voraussetzung, dass das Hydrobenzamid als Tribenzolamin zu betrachten sei, könnte uns durchaus keinen sichern Anhalt geben, denn wir kennen keine Versuche über die Einwirkung des Chlors auf ähnliche Verbindungen. Die Amide der zweibasischen Säuren, die schon an sich nicht gut vergleichbar sind mit dem Tribenzolamin, zeigen, soweit bekannt, mit Chlor nur tief eingreifende Zersetzungen.

So erhält man aus Carbamid: Kohlensäure, Salz-

säure und Stickgas, Oxamid giebt mit Chlorwasser Oxalsäure etc.

So sehr nun auch dieser Mangel aller Analogien und Vorversuche voraussichtlich die Arbeit erschweren musste, so durfte ich doch die Hoffnung haben, derartige Zersetzungsprodukte zu erhalten, dass sich von ihnen auf die Natur des in dem Hydrobenzamid enthaltenen Radikals werde schliessen lassen.

Durch den stets bereiten zuvorkommenden Rath des Prof. Limpricht, in dessen Laboratorium ich meine Arbeit ausführte, unterstützt, glaube ich denn auch einige Punkte dieser oft verwickelten Verhältnisse aufhellen zu können und vermag es daher nicht zu unterlassen, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seinen bei dieser und vielen anderen Gelegenheiten erzeigten freundlichsten Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

## Darstellung des Hydrobenzamids.

Man stellt das Hydrobenzamid nach der schon von Laurent*) angegebenen Methode aus dem reinen Benzaldehyd dar. Rohes Bittermandelöl wird durch Uebergiessen mit dem doppelten Volumen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron in die kristallinische Verbindung übergeführt, deren Zusammensetzung ist $C_{14} H_5 Na O_2 S_2 O_4 + 3$ aq., die Kristalle werden abgepresst, mit Alkohol gewaschen, um anhängende ölige Produkte zu entfernen, und in einem Kolben mit einer concentrirten Lösung von saurem kohlensaurem Natron übergossen. Das bei gelindem Erwärmen an der Oberfläche sich abscheidende Oel wird ab-

*) Annal. 21. p. 130.

gehoben, für sich destillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit gleichfalls in einer kupfernen Blase der Destillation unterworfen.

Die Destillation des abgehobenen Oels und der wässrigen Lösung für sich ist sehr zu empfehlen, da sonst lästiges Stossen nicht zu vermeiden ist, auch scheint mir die genannte Zersetzungsart der mit Schwefelsäure vorzuziehen, einmal weil die Temperatur lange nicht so hoch zu gehen braucht und daher weniger leicht Zersetzung des Aldehyds eintritt, und ferner wegen der Vermeidung der schädlichen Dämpfe von schwefliger Säure. Man wäscht das Oel mit Wasser vollständig aus, trocknet es mit Chlorcalcium und destillirt endlich bei 178—184°. Die Erhaltung dieser Temperatur ist durchaus nothwendig, da sich ein harzartiger Körper durch die vorhergehenden Operationen nicht von dem Benzaldehyd trennen lässt. Derselbe geht schon von 184° an mit über und veranlasst bei nachheriger Behandlung mit Ammoniak die Bildung ganz anderer Verbindungen, als das Hydrobenzamid. Ich komme auf diese Verhältnisse in einem anhangsweisen zweiten Abschnitt meiner Arbeit zurück; gehe daher für jetzt weiter.

Das so gereinigte vollkommen farblose Oel wird mit dem vierfachen Volumen verdünnten Ammoniaks übergossen — 1 Theil gesättigtes Ammoniak auf 3 Theile Wasser — und unter häufigem Umschütteln zwei Tage stehen gelassen. Es scheidet sich das Hydrobenzamid als eine harte körnige Kristallmasse aus, die man in einem Tuche abpresst, zwischen Papier trocknet und durch Auswaschen mit lauwarmer Lösung von kohlensaurem Natron von etwa gebildeter Benzoesäure befreit.

Man kristallisirt aus kochendem Aether um und erhält so schöne farblose Rhombenoktaeder, die bei 110° schmelzen, längere Zeit auf 120° erhalten, sich in Ama-

rin umsetzen, bei der Destillation Lophin geben und von allen wässrigen Mineralsäuren unter Wasseraufnahme in Bittermandelöl und Ammoniak zerlegt werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{42} H_{18} N_2$.

Ich stellte meine Versuche in der Weise an, dass ich eine mittelgrosse Retorte etwa zum vierten Theil mit den bei 50° getrockneten fein gepulverten Kristallen anfüllte und einen raschen Strom trocknen Chlorgases durch den Tubulus auf dieselben leitete. Schon bei den ersten Gasblasen fangen die von dem Strome getroffenen Kristalle an sich an den Rändern gelb zu färben und zu zerfliessen. Dies theilt sich bald der ganzen Masse mit, die Retorte erwärmt sich hiebei so stark, dass gute Abkühlung nothwendig ist. Ein Theil der Kristalle zerfliesst sehr schwer, indem sie in der schon flüssigen Masse zu Boden sinken und sich so der Einwirkung des Chlors entziehen. Erst nach etwa einer Stunde haben sich unter öfterer Bewegung der Retorte alle in eine schwere, gelbe, zähe, ölige Flüssigkeit verwandelt, die in Berührung mit feuchter Luft augenblicklich zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Da ich erwarten konnte, dass bei meinen weiteren Versuchen jeder Ueberschuss von Chlor störend wirken werde, so leitete ich etwa zwei Stunden lang trocknes Kohlensäuregas durch das Oel, bis das entweichende Gas sich frei von Chlor zeigte und die Masse farblos geworden war. Da sich keine Salzsäure während des Einleitens entwickelte, so hatte ich nur die Gewichtszunahme zu bestimmen, um zu wissen, wie viel Chlor aufgenommen war.

Es wurden 1,723 Grm. trocknes Hydrobenzamid in eine Kugelröhre gebracht, zwei Stunden lang bei Kühlung mit Eis trocknes Chlorgas und eben so lange trockne Kohlensäure darüber geleitet. Es waren aufgenommen worden 0,4175 Grm. Chlorgas, entsprechend

19,5 % Chlor. Die Formel $C_{42} H_{18} N_2 Cl_2$ verlangt 19,2 % Chlor.

Es wurden drei Versuchsreihen mit dem auf diese Weise erhaltenen gelben Oele angestellt, um zu ermitteln, in welchem Verhältniss es zu dem Hydrobenzamid stehe, und ich werde diese nun der Reihe nach anführen.

### I. Einwirkung des Wassers auf das gelbe Oel.

Um es leichter von Chlor zu befreien, versuchte ich es mit Wasser zu waschen. Es schied sich hiebei farblos ab. Der Siedepunkt der so erhaltenen, über Chlorcalcium getrockneten öligen Flüssigkeit lag zwischen 180° und 190°, ohne sich irgend constant zu zeigen. An der Luft stehen gelassen, verwandelte es sich in weisse, in heissem Wasser und kohlensaurem Natron unter Aufbrausen lösliche Kristalle, die mit Kupferoxyd verbrannt gaben in 0,3695 Gr. Subst. 0,9332 Gr. $CO_2$ = 0,2545 Gr. C und 0,1685 Gr. HO = 0,01872 Gr. H.

Die Formel der Benzoesäure $C_{14} H_6 O_4$ verlangt

| | | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | = | 68,8 % | — | 68,9 % |
| $H_6$ | = | 4,9 „ | — | 5,0 „ |
| $O_4$ | | —— | | —— |

Das Wasser, mit dem ich das Oel behandelt hatte, reagirte stark sauer, beim Eindampfen schied sich Salmiak aus und es entwich Salzsäure.

Nur ein Theil des abgeschiedenen Oels verwandelte sich in Benzoesäure, ein anderer Theil blieb als ein leicht flüchtiges Oel zurück, das nach Benzonitril roch und mit Kalihydrat erhitzt Ammoniak entwickelte. Die Menge desselben war jedoch stets zu gering, um eine Analyse damit vorzunehmen.

Ich versuchte daher die Menge der gebildeten Salzsäure und des Salmiaks zu bestimmen.

0,969 Grm. Hydrobenzamid wurden wie oben behandelt, nahmen aber wegen zu kurzen Einleitens nur 0,1905 Gr. Chlor auf. Gleichwohl führte ich den Versuch aus, indem diese 16,5 % Chlor genau dem Verhältnisse von 1,61 Aequiv. Chlor auf 1 Aequiv. Hydrobenzamid entsprechen. Die Masse wurde mit Wasser auf 100 CC. verdünnt und hievon 30 CC. mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben 0,236 Grm. AgCl = 0,059 Cl, somit in 100 CC. = 0,1966 Grm. Cl = 16,9 % Cl.

Es ist somit alles aufgenommene Chlor als Salzsäure und Salmiak in Lösung. 30 CC. mit Platinchlorid versetzt, zur Trockne verdampft und mit Weingeist gewaschen, hinterliessen 0,2065 Gr. Platinsalmiak oder in 100 CC. 0,043 Grm. Stickstoff = 3,7 % N,, welche entsprechen 0.093 Gr. Cl in der Verbindung als Salmiak oder 8,0 % Cl.

Es ist somit genau die eine Hälfte des Chlors als Salmiak, die andere als Salzsäure in Lösung. Berechnen wir endlich den ganzen Stickstoffgehalt mit Berücksichtigung, dass nur eine 1,61 Aeq. Chlor entsprechende Menge Hydrobenzamid zersetzt wurde, so erhalten wir 7,9 % N. Somit ist die Hälfte des Stickstoffs als Salmiak in Lösung. Ziehen wir schliesslich noch in Betracht, dass der Siedepunkt der ausgeschiedenen Oele zwischen denen des Benzaldehyds = 180° und Benzonitrils = 190° in der Mitte liegt, so ist folgende Zersetzung als erwiesen anzusehen: Ein Atom Hydrobenzamid nimmt zwei Atome Chlor auf und verwandelt sich dann mit vier Atomen Wasser in zwei Atome Bittermandelöl, ein Atom Benzonitril, ein Atom Salzsäure und ein Atom Salmiak nach folgender Formel:

$$C_{42} H_{18} N_2 + Cl_2 + 4 HO = 2 (C_{14} H_6 O_2) + C_{14} H_5 N + NH_4 Cl + HCl.$$

## II. Einwirkung der Wärme auf das gelbe Oel.

Da diese Art der Zersetzung mir noch durchaus keinen Aufschluss gab über die Natur der entstandenen Verbindung, so versuchte ich, ob sich dieselbe unter Wasserabschluss destilliren lasse. Um jede tiefer eingreifende Zersetzung zu vermeiden, erhitzte ich im Oelbade.

Zuerst ging noch etwas freies Chlor über, dann kam bei etwa 100° eine starke Salzsäureentwicklung, die von einer Bräunung der Flüssigkeit begleitet war. Bei 180° begann dieselbe zu sieden und es ging bis etwa 220° ein farbloses öliges Liquidum über. Dasselbe wurde durch mehrfache Destillation von aller Salzsäure befreit und zeigte dann den constanten Siedepunkt 186°. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten und wird von dessen Behandlung weiter unten die Rede sein.

Das erhaltene reine Oel zeigt sich stark lichtbrechend, ist bedeutend schwerer als Wasser, riecht nach Benzonitril und zugleich erstickend nach Chlor, reizt heftig die Haut und besonders die Augen. Es lässt sich in ihm mit salpetersaurem Silberoxyd kein Chlor nachweisen, auch mit Wasser verändert es sich anfangs nicht, scheidet aber nach einiger Zeit Salzsäure aus. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Die Analysen liefern:

1) 0,2345 Gr. Subst. gaben 0,6525 Gr. $CO_2$ = 0,1779 Gr. C und 0,1085 Gr. HO = 0,10205 Gr. H.
2) 0,265 Gr. Subst. gaben 0,723 Gr. $CO_2$ = 0,20113 Gr. C und 0,124 Gr. HO = 0,01377 H.
1) 0,285 Gr. Subst mit Kalk geglüht gaben 0,083 Gr. AgCl, welche entsprechen 0,042 Cl. Hiervon den Chlorgehalt des Kalks abgezogen mit 0,01228 Gr. Cl, bleiben 0,0298 Gr. Cl.

2) 0,408 Gr. Subst. mit Kalk verbrannt, liefern 0,160 Gr. AgCl = 0,0391 Gr. Cl.

Eine Stickstoffbestimmung war leider nicht auszuführen, indem mit Natronkalk geglüht stets zu wenig, nämlich nur 6—8 % N gefunden wurden, was jedoch durchaus keine vereinzelte Erscheinung ist, da es sich gezeigt hat, dass sehr viele Substanzen auf diese Weise nicht allen Stickstoff als Ammoniak frei werden lassen. Aber auch die volumetrischen Bestimmungen waren nicht mit der nothwendigen Genauigkeit ausführbar, indem die zur Austreibung der atmosphärischen Luft aus Magnesit entwickelte Kohlensäure stets grössere Mengen von Wasserdämpfen mit sich riss, welche bei ihrer Condensation auf dem Röhrchen, in dem sich die Substanz befand, diese bis zum Verflüchtigen erhitzten.

Aus den angeführten Analysen ergiebt sich jedoch schon die Zusammensetzung $C_{42}H_{17}ClN_2$, welche verlangt

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{42}$ | 75,9 % | — | 75,8 | 75,88 |
| $H_{17}$ | 5,1 „ | — | 5,1 | 5,18 |
| Cl | 10,5 „ | — | 10,4 | 9,7 |
| $N_2$ | 8,4 „ | | — | — |

Ich betrachte die Verbindung daher als ein einfach gechlortes Hydrobenzamid.

Um die Identität zu bestätigen, versuchte ich, ob sich dieselbe gegen verdünnte Säuren eben so verhalte, wie das Hydrobenzamid selbst, das heisst sich damit zerlege in Ammoniak, zwei Atome Bittermandelöl und ein Atom gechlortes Bittermandelöl.

Mit verdünnter Schwefelsäure in eine Röhre eingeschlossen und längere Zeit auf 100° erhitzt, zeigte sich weder schwefelsaures Ammoniak gebildet, noch überhaupt das Oel merklich verändert. Ganz anders war das Verhalten beim Einschliessen mit concentrirter Schwe-

felsäure, wobei es sich gelb färbte, in der Flüssigkeit Salzsäure nachweisbar war, jedoch ebenfalls kein schwefelsaures Ammoniak gebildet zu sein schien.

Längere Zeit bei nicht luftdichtem Verschlusse oder mit Wasser stehen gelassen, zerlegte es sich in der Weise, dass Salzsäure ausgeschieden und ein dem Benzonitril ähnlicher Körper gebildet wurde.

Analysen mit solchen nicht sogleich nach der Destillation in Röhrchen eingeschlossenen Oele gaben stets weniger Chlor und mehr Kohlenstoff. Z. B.

0,197 Gr. Subst. gaben 0,0953 Gr. HO = 0,01047 Gr. H = 5,3 % und 0,5553 Gr. $CO_2$ = 0,151445 C.

0,318 Gr. Subst. = 76,6 % C gaben 0,0588 Gr. AgCl = 0,01447 Gr. Cl entsprechend 9,1 % Cl.

0,251 Gr. Subst. gaben 0,045 Gr. AgCl = 0,01171 Gr. Cl entsprechend 9,3 % Cl.

Die Art dieser Zersetzung konnte nicht näher studirt werden, ebenso wie auch keine Dampfdichtebestimmung gemacht wurde, da der Verlust an Substanz zu bedeutend gewesen wäre, so interessant auch ein solcher Versuch hätte sein müssen, indem das hohe Atomgewicht des Körpers im Verhältniss zu seinem niedrigen Siedepunkt höchst auffällig ist.

### Einwirkung der Salpetersäure auf das gechlorte Hydrobenzamid.

Giesst man das Oel in gut gekühlte concentrirte Salpetersäure, lässt es 24 Studen stehen und verdünnt es dann mit Wasser, so scheidet sich ein schweres gelbes Oel aus, das leicht löslich ist in Aether und Alkohol, etwas in Wasser, nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Es riecht dem ursprünglichen ähnlich, reizt Haut und Augen noch heftiger und verflüchtigt sich rasch an der Luft. Ganz rein lässt es sich nicht erhalten,

indem beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure stets etwas Alkohol zurückgehalten wird und auch Zersetzung unter Bräunung stattzufinden scheint.

Bei höchst langsamem Verdunsten schiessen unter Zersetzung sternförmig vereinigte weisse Nadeln in der Flüssigkeit an, jedoch in zu kleiner Menge zur Analyse.

Das Oel mit Kupferoxyd verbrannt liefert in 0,3875 Gr. Subst. 0,186 Gr. HO = 0,02066 Gr. H und 0,9283 Gr. $CO_2$ = 0,253172 Gr. C. Ferner gaben 0,327 Gr. Subst. mit Kalk verbrannt 0,068 Gr. AgCl = 0,01664 Gr. Cl.

Die Verbindung $C_{42}\,H_{16}\,(NO_4)\,Cl\,N_2$ verlangt

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{42}$ | 66,8 % | — | 65,3 |
| $H_{16}$ | 4,2 „ | — | 5,3 |
| Cl | 9,2 „ | — | 10,1 |

Ich betrachte es auf Grund dieser Analysen, sowie seiner sogleich zu erörternden Zersetzung mit HS als das einfach nitrirte Chlorhydrobenzamid. Mischt man zu einer alkoholischen Lösung desselben etwa das dreifache Volumen einer alkoholischen Lösung von concentrirtem Ammoniak und leitet anhaltend Schwefelwasserstoff hindurch, so klärt sich die anfangs milchig getrübte Flüssigkeit unter Erwärmung und Abscheidung eines braunen harzartigen Oels.

Man giesst die Flüssigkeit, welche Salzsäure nachweisbar durch salpetersaures Silberoxyd enthält, ab und verdampft sie vorsichtig im Wasserbade bis zur Trockne. Es scheidet sich hiebei eine grosse Masse gelber Nadeln aus, nebst einer Portion des in Lösung gegangenen braunen Oels. Erstere werden aus kochendem Wasser, dann aus Alkohol umkristallisirt. Man erhält so lange weisse Nadeln, die gewöhnlich dicht verfilzt die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie sind leicht löslich in Aether, aus

diesem jedoch nicht umkristallisirbar, da man den Aether fast vollständig abdunsten muss, ehe sich etwas ausscheidet, löslich in Alkohol und kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Selbst concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung. Ueber 100° erhitzt, schmelzen sie und sublimiren unter Zersetzung, indem sich Geruch nach Benzonitril entwickelt. Sie lassen sich leicht mit Wasserdämpfen destilliren; sie enthalten kein Chlor mehr.

Die Analysen gaben in

1) 0,1845 Gr. Subst. 0,0895 Gr. HO = 0,0099 Gr. H und 0,416 Gr. $CO_2$ = 0,1134 Gr. C.
2) 0,133 Gr. Subst. 0,060 Gr. HO = 0,0066 Gr. H und 0,30 Gr. $CO_2$ = 0,0818 Gr. C.
3) 0,286 Gr. Subst. 0,1347 Gr. HO = 0,01496 Gr. H und 0,64 Gr. $CO_2$ = 0,1745 Gr. C.
4) 0,233 Gr. Subst. 0,1153 Gr. HO = 0,01261 Gr. H und 0,5217 Gr. $CO_2$ = 0,14228 Gr. C.

Eine volumetrische Stickstoffbestimmung ergab in 0,237 Gr. Subst. 0,0202985 Gr. N.

Mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und salpetersaurem Natron geschmolzen gaben 0,2245 Gr. Subst. 0.04984 Gr. S.

Das Sulphobenzamid $C_{14}\,H_7\,S_2\,N$ verlangt

| | berechnet | | gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 61,31 % | — | 61,6. | 61,5. | 61,0. | 61,0 |
| $H_7$ | 5,1 ,, | — | 5,3. | 4,9. | 5,2. | 5,2 |
| $S_2$ | 23,3 ,, | — | 22,2 | — | — | — |
| N | 10,2 ,, | — | 11,0 | — | — | — |

Der vorliegende Körper zeigt mit dem Sulphobenzamid gleiche Tendenz mit der Lösung eines schweren Metalls versetzt, den Schwefel an das Metall abzugeben unter Bildung von Benzonitril und Wasser.

0,143 Gr. Substanz in wässriger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, schieden Schwefelsilber

ab; dies in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt gab 0,271 Gr. AgCl = 0,203 Gr. Ag. Es entsprechen aber 0,143 Gr. Sulphobenzamid 0,0334 Gr. S oder 0,225 Gr. Ag.

Die Zersetzungsgleichung ist somit

$$C_{14}H_7S_2N + 2(AgO) = C_{14}H_5N + 2HO + 2AgS.$$

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen schmutzig-braunen Niederschlag. Wird die Lösung von diesem abfiltrirt und mit Wasser verdünnt, so fällt ein hellgelbes Pulver.

0,226 Gr. desselben bei 100° getrocknet, ergaben nach dem Glühen 0,068 Gr. Pl = 30,1 % Pl.

Der so als Sulphobenzamid erkannte Körper löst sich leicht in concentrirter Kalilauge. Schliesst man ihn damit in ein Röhrchen ein und erwärmt ihn längere Zeit auf 100°, so entwickelt sich beim Oeffnen starker Ammoniakgeruch. Auf Zusatz einer Säure entweicht Schwefelwasserstoff und scheidet sich ein weisser kristallinischer Niederschlag aus, der schwer löslich ist in Wasser, leicht in kohlensaurem Natron, mit Silberlösung einen weissen silberhaltigen Niederschlag giebt, auf einem Urschälchen in Ammoniak gelöst nach dem Wegtreiben des überschüssigen Ammoniaks durch Erhitzen mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag giebt, kurz alle Eigenschaften der Benzoesäure zeigt. Die Zersetzung des Sulphobenzamids mit Kali wird somit durch die Gleichung ausgedrückt

$$C_{14}H_7S_2N + 2(KaOHO) = C_{14}H_6O_4 + 2(KaS) + NH_3$$

Wir erwähnten bei der Darstellung des Sulphobenzamids eines braunen harzartigen Körpers, der sich aus der alkoholischen mit Schwefelammonium gesättigten Lösung abschied. Derselbe ging mit Wasser in eine Retorte gebracht mit den Wasserdämpfen als ein hellgelbes leichtflüchtiges, nach Benzonitril riechendes Oel

über, bräunte sich rasch beim Stehen über Schwefelsäure, gab geglüht mit Kalihydrat und mehr noch mit gebranntem Kalk starken Geruch nach Ammoniak. Beim Verbrennen mit Kalk zeigte sich kein Chlor. Mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,334 Gr. Subst. 0,161 Gr. HO = 0,01788 Gr. H und 1,003 Gr. $CO_2$ = 0,27354 Gr. C. Benzonitril $C_{14}$ $H_5$ N verlangt:

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 81,5 % | — | 81,8 |
| $H_5$ | 4,86 „ | — | 5,3 |
| N | — | | — |

Die Zersetzung des einfach nitrirten Chlorhydrobenzamids mit Schwefelammonium würde sich daher so gestalten, dass 6 Atome Schwefelwasserstoff mit 1 Atom desselben in Wechselwirkung treten, indem sich bilden 1 Atom Sulphobenzamid, 2 Atome Benzonitril, 4 Atome Wasser, 1 Atom Salzsäure und 4 Atome Schwefel ausgeschieden werden nach folgender Gleichung:

$$C_{42}\,H_{16}\,Cl\,(NO_4)\,N_2 + 6\,HS = C_{14}\,H_7\,S_2\,N + 2(C_{14}\,H_5\,N) + 4\,HO + HCl + 4\,S.$$

**Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf das Chlorhydrobenzamid.**

Giesst man das gechlorte Hydrobenzamid in eine gut gekühlte Mischung von 1 Theil concentrirter Salpetersäure auf 2 Theile Schwefelsäure, so findet unter starker Erwärmung heftige Gasentwicklung statt, die Masse wird dickflüssig und färbt sich dunkelbraun. Man lässt sie 24 Stunden stehen und verdünnt sie dann vorsichtig mit Wasser, wobei sich ein intensiv gelber ölförmiger Körper abscheidet, der schon nach ein paar Stunden zum grossen Theil in feste gelbe Kristalle umgewandelt ist. Man kristallisirt mehrfach aus verdünntem Weingeist oder Wasser um zur Trennung von stets

anhängendem hellgelben Oele und erhält so schön weisse Nadeln, die nach dem Trocknen sich wie Eispulver anfühlen. Sie lösen sich in kochendem, nicht in kaltem Wasser, leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether, schmelzen und zersetzen sich bei 100° unter Entweichen eines stechend riechenden Gases. Sie enthalten kein Chlor mehr.

0,267 Gr. Subst. gaben mit Kupferoxyd geglüht 0,0742 Gr. HO = 0,008244 Gr. H und 0,558 Gr. $CO_2$ = 0,152182 Gr. C.

Das einfach nitrirte Phenylcyanür verlangt für die Formel $C_{14}\,H_4\,(NO_4)\,N$

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 56,7 % | — | 56,9 |
| $H_4$ | 2,7 „ | — | 3,0 |

Eine Reihe von Analysen, die ich ausführte, noch ehe ich wusste, dass die Kohlensäure beim Ueberleiten über eisenhaltiges metallisches Kupfer zersetzt werde, gaben 1—2 % C zu wenig.

Ueber die Art dieser Umsetzung des Chlorhydrobenzamids lässt sich jetzt durchaus nichts sagen, weil wir weder wissen, wie viele Atome Phenylcyanür aus demselben sich bilden, noch in welche Verbindungen das vorher substituirte Chlor eingeht. Auch scheint die Zersetzung keine einfache zu sein, wie die starke Gasentwicklung neben der Entstehung des oben erwähnten Oeles erweist.

Aus dem Nitrophenylcyanür durch Einwirkung von Schwefelammonium eine Aminbase zu erhalten, wollte mir nicht gelingen. Leitete ich in eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung desselben anhaltend Schwefelwasserstoff, so fand sicher Einwirkung statt. Beim Abdampfen im Wasserbade blieb aber nur Schwefel zurück, sowie eine kleine Menge eines gelben Harzes und eines gelben in Alkohol löslichen Körpers.

Ich gab daher diesen Versuch auf, da das auf dem genannten Wege gewonnene Nitrophenylcyanür ein zu theures Material ist, um damit in hinreichend grossem Maassstabe zu arbeiten.

Ich führte oben an, dass bei der Destillation des gelben Oeles, welches man durch Behandeln des Hydrobenzamids mit Chlor erhält, ein brauner Rückstand bleibe, der beim Erkalten erstarrt. Man zieht denselben so lange mit kochendem Wasser aus, als sich noch etwas löst, behandelt den Rückstand mit kochendem Aether und löst endlich den bleibenden Rest in kochendem Weingeist.

Die wässrige Lösung.

Aus derselben scheidet sich beim Erkalten ein weisses Pulver ab, das man mit Aether wäscht, um es von anhängendem Harze zu befreien und sodann aus Alkohol umkristallisirt. Man erhält den Körper in völlig weissen, harten, körnigen Kristallen. Nach den Analysen gaben: 0,222 Gr. Subst. 0,109 Gr. HO = 0,012 Gr. H und 0,5943 Gr. $CO_2$ = 0,16208 Gr. C. 0,257 Gr. Subst. 0,6905 Gr. $CO_2$ = 0,18813 Gr. C und 0,1218 Gr. HO = 0,01353 Gr. H.

Mit Natronkalk geglüht gaben 0,291 Gr. Subst. 0,019656 Gr. N.

Die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt gab 0,224 Gr. Subst. = 0,0755 Gr. AgCl = 0,01848 Gr. Cl. und 0,2135 Gr. Subst. 0,0705 Gr. AgCl = 0,01725 Gr. Cl.

Mit Kalk geglüht gaben 0,2075 Gr. Subst. 0,0652 Gr. AgCl. = 0,01597 Cl. Somit ist die Hälfte des Chlors substituirt, die andere Hälfte als Salzsäure in der Verbindung enthalten. Es berechnet sich nach den Analysen die Formel $C_{56}$ $H_{23}$ Cl $N_2$, HCl

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{56}$ | 73,3 % | — | 73,0. | 73,2 |
| $H_{23}$ | 5,0 „ | — | 5,2. | 5,4 |
| $Cl_2$ | 15,5 „ | — | 15,4 | |
| $N_2$ | 6,1 „ | — | 6,8 | |

Die Verbindung enthält 2 Atome erst bei 100° weggehendes Wasser, denn 0,316 Gr. Subst. über Schwefelsäure getrocknet verlieren bei 100° 0,012 Gr. Wasser entsprechend 3,8%. Die Formel $C_{56} H_{23} Cl N_2 HCl + 2HO$ verlangt 3,7%.

Mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren Basis ein in Alkohol ziemlich leicht lösliches hellgelbes Platinsalz und zwar gaben 0,119 Gr. Subst. nach dem Glühen 0,019 Gr. Pl entsprechend 16,0 % Pl. Die Formel $C_{56} H_{23} Cl N_2$, HCl, $PlCl_2$ verlangt 15,6 % Pl.

Versetzt man die Lösung der salzsauren Basis mit Ammoniak, so fällt die reine Basis in weissen Flocken nieder, die aus Alkohol umkristallisirt in sternförmig geordneten weissen weichen Nadeln anschiesst.

Sie geht mit Salpetersäure eine gelatineuse Verbindung ein. Ueber ihre rationelle Constitution lässt sich nichts sagen.

### Die ätherische Lösung.

Es scheiden sich aus ihr beim Erkalten feine Kristallnadeln aus, die mehrfach umkristallisirt werden, bis man sie von dem anhängenden Harze rein erhält. Etwas gelblich bleiben sie jedoch stets. Sie sind unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, leicht in Aether, sublimiren bei 300° unzersetzt und enthalten kein Chlor.

Nach den Analysen gaben:

0,2173 Gr. Subst. 0,101 Gr. HO = 0,0112 Gr. H und 0,6635 Gr. $CO_2$ = 0,18095 Gr. H.

0,245 Gr. Subst. 0,123 Gr. HO = 0,0136 Gr. H und 0,749 $CO_2$ = 0,224 Gr. C.

Die Stickstoffbestimmungen gaben zwischen 5 und 8 % variirende Resultate. Es scheint, dass hier das beim Chlorhydrobenzamid Gesagte sich bestätigt und stets zu wenig Stickstoff gefunden ist.

Als wahrscheinlichste Formel ergiebt sich $C_{50} H_{19} N_3$.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{50}$ | 83,1 | — | 83,2. | 83,27 |
| $H_{19}$ | 5,2 | — | 5,16. | 5,5 |
| $N_3$ | 11,7 | | — | — |

Der Körper scheint selbst von concentrirter Salzsäure nicht verändert zu werden.

### Die weingeistige Lösung.

Man erhält aus derselben durch mehrmaliges Umkristallisiren und Auswaschen mit kochendem Aether schön weisse harte Kristalle, die unlöslich sind in Wasser und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. Nach den Analysen gaben 0,197 Gr. Subst. 0,099 Gr. HO = 0,011 Gr. H und 0,5245 Gr. $CO_2$ = 0,14304 Gr. C. 0,290 Gr. Subst. 0,159 Gr. HO = 0,0176 Gr. H und 0,78 Gr. $CO_2$ = 0,212726 Gr. C.

Die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt zeigte in
0,529 Gr. Subst. 0,2108 Gr. AgCl = 0,0515 Gr. Cl.
0,164 Gr. Subst. 0,069 Gr. AgCl = 0,01688 Gr. Cl.
Durch Glühen mit Kalk erhält man dieselbe Menge Chlor.
Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{46} H_{23} N_3$, HCl.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{46}$ | 73,5 | — | 73,3. | 72,5 |
| $H_{23}$ | 5,8 | — | 6,0. | 5,5 |
| Cl | 9,6 | — | 9,7. | 10,2 |
| $N_3$ | — | | — | — |

Es sind in der Verbindung 4 Atome erst bei 100° weggehendes Wasser enthalten, denn 0,339 Gr. Subst.

über Schwefelsäure getrocknet, verlieren bei 100° 0,029 Gr. Wasser, die entsprechen 8,6 % HO. Für die Formel $C_{46}H_{23}N_3HCl + 4\,HO$ erhalten wir aber 8,7 % HO.

Die Lösung der salzsauren Basis mit Platinchloridlösung versetzt, lässt ein hellgelbes in Alkohol schwerlösliches Platinsalz fallen.

0,1145 Gr. desselben gaben nach dem Glühen 0,02 Gr. Pl entsprechend 17,4 % Pl und 0,2875 Gr. desselben gaben nach dem Glühen 0,0505 Gr. Pl entsprechend 17,5 % Pl. Für die Formel $C_{46}\,H_{23}\,N_3$, HCl, $PlCl_2$ berechnen sich 17,9 % Pl.

Versetzt man die Lösung der salzsauren Basis mit Ammoniak, so fällt die reine Basis in schön weissen Flocken nieder, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, aus dem man sie umkristallisirt und so in kleinen Nadeln erhält. Sie giebt mit Salpetersäure eine ähnliche Verbindung wie die obige.

Wird die Basis in verdünnter Salzsäure gelöst, so kristallisirt beim Abdampfen ein basisches Salz mit 4 Atomen Wasser, denn 0,1735 Gr. S bei 100° getrocknet gaben 0,0355 Gr. AgCl = 0,00881 Gr. Cl. 0,1822 Gr. S über Schwefelsäure getrocknet nahmen bei 100° ab um 0,0087 Gr. HO. Für $2(C_{46}\,H_{23}\,N_3)$, HCl ist

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Cl | 4,8 % | 5,0 % |

Für $2(C_{46}\,H_{23}\,N_3)$, HCl + 4 HO ist

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| 4 HO | 4,7 % | 4,7 % |

Bei der Behandlung des Hydrobenzamids mit Chlor und Erhitzen des entstehenden gelben Oels auf 200° treten somit folgende vier Körper auf:

$C_{42}\,H_{17}\,Cl\,N_2$; $C_{56}\,H_{23}\,Cl\,N_2$, HCl;
$C_{50}\,H_{19}\,N_3$; $C_{46}\,H_{21}\,N_3$, HCl.

Man erkennt leicht, dass es bis jetzt nicht möglich

ist, aus diesen Daten eine Zersetzungsformel aufzustellen, abgesehen davon, dass ich die hier gegebenen Formeln mit Ausnahme der für das Chlorhydrobenzamid durchaus nicht als absolut sichere betrachtet wissen will und auch die Menge des als Nebenprodukt auftretenden Harzes eine einfache Zersetzung sehr unwahrscheinlich macht. Statt mich daher in gewagte Hypothesen einzulassen, will ich in wenigen Worten die quantitativen Verhältnisse, welche hier in Betracht kommen, soweit die Schätzung es erlaubt, anführen.

Das Volumen des auftretenden gechlorten Hydrobenzamids beträgt etwa die Hälfte des gelben Oels; von den festen Rückständen tritt in grösster Menge die in Wasser lösliche salzsaure Basis auf; sie beträgt etwa eben so viel wie die andern beiden zusammengenommen, während wiederum der in Aether lösliche Körper etwa nur die Hälfte des darin unlöslichen ausmacht. Alle drei zusammen betragen etwa den zehnten Theil des angewandten Hydrobenzamids.

Ueber die Reihenfolge der Entstehung der vier Körper lässt sich nichts sagen. Sicher ist nur, dass das gechlorte Hydrobenzamid nicht vorgebildet im gelben Oele ist, dies also z. B. nicht die salzsaure Verbindung desselben sein kann, da sonst kein Grund vorhanden wäre zu seiner momentanen Zersetzung mit Wasser.

Wir werden im folgenden Abschnitt aber eine höchst eigenthümliche Zersetzungsweise des gelben Oeles kennen lernen, die am ersten geeignet zu sein scheint, einiges Licht über dessen Natur zu verbreiten.

### III. Einwirkung des wasserfreien Aethers auf das gelbe Oel.

Ich komme nun zu meinem dritten Hauptversuche, den ich mit dem gelben Oel anstellte, das ich durch

Behandeln des Hydrobenzamids mit Chlorgas erhielt. Um die zersetzende Wirkung des Wassers und der Wärme zu vermeiden, versuchte ich, ob sich dasselbe vielleicht durch Einwirkung von wasserfreiem Aether in seine näheren Bestandtheile zerlegen lasse.

Ich behandelte hiezu das trockne Hydrobenzamid in einem Kochfläschchen mit trocknem Chlorgas, entfernte das überschüssige Chlor durch einen Kohlensäurestrom und füllte dann das Fläschchen mit wasserfreiem Aether auf. Schon nach wenigen Augenblicken begann ohne Wärme- oder Gasentwicklung die Ausscheidung eines weissen Pulvers. Dieselbe wurde durch Schütteln bedeutend gefördert, war jedoch erst nach etwa 1 Stunde vollständig erfolgt. Der Aether wurde hierauf abgegossen und durch neuen ersetzt und dies noch einmal wiederholt.

Der Rückstand löste sich in Wasser, verflüchtigte sich unzersetzt beim Erhitzen, gab mit Kali Ammoniak aus, mit Platinchlorid in alkoholischer Lösung einen gelben Niederschlag, mit Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber, kurz alle Reactionen des Salmiaks. Neben demselben zeigte sich kein anderer fester Körper abgeschieden.

Da Salmiak in wasserfreiem Aether unlöslich ist, so versuchte ich quantitativ zu bestimmen, wie viel von demselben aus einer gewogenen Menge Hydrobenzamid erhalten werde. Der Versuch wurde, wie so eben beschrieben, ausgeführt, es zeigte sich aber der Uebelstand, dass beim Auflösen des ausgeschiedenen Salmiaks in Wasser stets eine kleine Menge Oels sich am Boden absetzte. Ich schloss, dass dieselbe davon herrühre, dass beim Absetzen des Chlorammoniums Parthien des gelben Oels in die Kristalle eingeschlossen und so der Einwirkung des Aethers entzogen würden. Dieselben mussten sich dann bei Berührung mit Wasser nach Versuch I. S. 12 in Bittermandelöl, Benzonitril, Salzsäure und

Salmiak umsetzen. Die Prüfung dieses Oels ergab, dass es sich zum Theil mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron zu Kristallen vereine, während der zurückbleibende Theil mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak entwickle. Ich musste dann aber auch offenbar, wenn ich in der wässrigen Lösung das Chlor mit Silberlösung bestimmte, beträchtlich mehr finden, als wenn ich seine Menge aus der Salmiakbestimmung mit Platinchlorid berechnete. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung auch vollkommen.

1ter Versuch. 6,207 Gr. Hydrobenzamid wurden im Kochfläschchen mit Chlorgas und dann mit Kohlensäure behandelt, mit Aether der Salmiak gefällt und ausgewaschen, in Wasser gelöst und auf 145,1315 CC. verdünnt, hiervon 40 CC. mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt gaben 0,8055 Gr. AgCl = 0,1992 Gr. Cl oder in 145,1315 CC. 0,722 Gr. Cl.

30 CC. eingedampft, mit Platinchlorid unter Alkoholzusatz gefällt, gaben nach dem Glühen des Niederschlags 0,3305 Gr. Pl, welche entsprechen 0,118 Gr. Cl oder in 145,1315 CC. 0,571 Gr. Cl.

2ter Versuch. 2,185 Gr. Hydrobenzamid gaben ganz auf dieselbe Weise mit salpetersaurem Silberoxyd 0,2289 Gr. Cl, mit Platinchlorid dagegen 0,195 Gr. Cl.

Setze ich die ursprüngliche als Salmiak ausgeschiedene Menge Chlor = a, die nachher durch Zersetzung des gelben Oels mit Wasser als Salzsäure ausgeschiedene = b, die auf dieselbe Weise als Salmiak ausgeschiedene = c, so ist nach Versuch 1 $a + b + c = 0{,}722$ Gr. und $a + c = 0{,}571$ Gr. Nun ist aber nach Hauptversuch I S. 12 $b = c$, somit

$$a = 2 \cdot 0{,}571 - 0{,}722 = 0{,}420.$$

Ziehe ich dies von der als Chlorsilber gefundenen Chlormenge ab, so erhalte ich die Menge Chlor, welche erst

durch die Zersetzung des gelben Oels mit Wasser ausgeschieden wurde, sie ist = 0,302 Gr. Da nun 1 Atom Hydrobenzamid 2 Atome Chlor aufnimmt, so entsprechen diese 0,302 Gr. Cl. 1,267 Gr. Hydrobenzamid, welche der Einwirkung des wasserfreien Aethers entgingen. Diese abgezogen von der angewandten Menge Hydrobenzamid, geben die durch den Aether zersetzte Menge = 4,940 Gr. Hydrobenzamid und diese entsprechen 1,188 Gr. aufgenommenen Chlors. Wir sehen, dass dies fast das Dreifache ist von der Chlormenge, die wir aus dem durch den wasserfreien Aether ausgeschiedenen Salmiak berechneten.

Fast dasselbe Resultat ergiebt dieselbe Rechnung für Versuch 2, nämlich es beträgt die als Salmiak ursprünglich ausgeschiedene Chlormenge 0,1611 Gr. Cl, während in dem durch den wasserfreien Aether zersetzten gelben Oele 0,452 Gr. Cl enthalten sind.

Die Differenzen sind im Verhältniss zu den möglichen und kaum zu vermeidenden Fehlerquellen nicht bedeutend.

Da dasselbe Verhältniss natürlich auch für den Stickstoff gilt, so sehen wir, dass bei der Zersetzung des gelben Oels durch wasserfreien Aether $^1/_3$ des Stickstoffs in Form von Salmiak abgeschieden wird, somit stets drei Atome Hydrobenzamid in die Zersetzung eingehen.

Von dem erhaltenen ätherischen Auszuge wurde bei 60° im Wasserbade der Aether abgedunstet. Beim Erhitzen über freiem Feuer geht hierauf bis 180° ohne irgend constanten Siedepunkt eine Flüssigkeit über, die jedenfalls noch viel Aether enthält. Zwischen 180° und 190° erhält man 2 constantere Produkte, die sich bei fractionirter Destillation als ein bei 183° und ein bei 188—192° siedendes Oel erhalten lassen. Letzteres besitzt alle Eigenschaften des Benzonitrils, enthält kein Chlor uud die Analyse giebt in

0,243 Gr. Subst. 0,117 Gr. HO = 0,013 Gr. H und 0,7186 Gr. $CO_2$ = 0,196 Gr. C.

Für $C_{14}$ $H_5$ N erhält man

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 81,5 | — | 80,7 |
| $H_5$ | 4,8 | — | 5,3 |
| N | — | | — |

Bei den kleinen Mengen Oels, die mir trotz ziemlich grosser Quantitäten angewandten Hydrobenzamids zu Gebote standen und bei der Nähe der Siedepunkte der beiden Produkte ist eine Verunreinigung des Benzonitrils mit dem bei 183° siedenden Oel fast vorauszusehen gewesen. Von diesem gaben bei der Analyse 0,22 Gr. Subst. 0,109 Gr. HO = 0,01211 Gr. H und 0,6135 Gr. $CO_2$ = 0,1673 Gr. C.

Der Körper enthielt substituirtes Chlor. Für die obige Formel des Chlorhydrobenzamids findet man:

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{42}$ | 75,9 | — | 76,0 |
| $H_{17}$ | 5,1 | — | 5,5 |
| Cl | — | | — |
| $N_2$ | — | | — |

Lässt man das Oel kurze Zeit mit Luft oder Wasser in Berührung, so scheiden sich in ihm weisse lange Nadeln aus, die mit kohlensaurem Natron brausen und sich leicht darin lösen. Sie gaben mit Ammoniak ein weisses Salz, in dessen Lösung Silbersalze einen weissen käsigen Niederschlag erzeugten. 0,228 Gr. desselben gaben nach dem Glühen 0,108 Gr. Ag = 47,3 % Ag. Das benzoesaure Silberoxyd verlangt 47,1 % Ag.

Dass das Oel, wie die Bildung von Benzoesäure vermuthen lässt, mit Wasser Bittermandelöl bildet, lässt sich dadurch nachweisen, dass es nach dem Behandeln mit Wasser sich zum Theil mit saurem schwefligsaurem

Natron vereinigt, während das zurückbleibende Liquidum mit Kali geschmolzen Ammoniak entwickelt und auch durch seinen Geruch auf Bezonitril hinweist. Was aus dem Chlor wird, lässt sich nicht sagen. Möglich, aber nicht geprüft wäre folgende Zersetzung:

$$C_{42}\,H_{17}\,Cl\,N_2 + 4HO = 2(C_{14}\,H_6\,O_2) + C_{14}\,H_5\,N + NH_4\,Cl.$$

Die hier angeführten Versuche können nur als vorläufige gelten. Es fehlte mir die nöthige Menge Material und es gehört jedenfalls eine grosse Quantität Hydrobenzamid dazu, um zu einer sicheren Entscheidung zu gelangen. Vorzüglich wäre zu untersuchen, in welcher Weise sich bei der Zersetzung mit Aether das Chlor vertheilt, ob sich vielleicht Substitutionsprodukte des Aethers bilden etc.

Der Hauptversuch III. ergab somit, dass in dem gelben Oele Salmiak in jedenfalls sehr loser Verbindung enthalten ist, da man sich eine tiefgehende Zersetzung durch den Aether kaum denken kann. Die neben Salmiak auftretenden Produkte sind mit ziemlicher Sicherheit Benzonitril und ein Körper, der mit dem Chlorhydrobenzamid gleiche Zusammensetzung zu haben scheint, sich von diesem aber durch sein leichtes Zerfallen in Bittermandelöl, Benzonitril (?) und vielleicht Salmiak unterscheidet. Eine Erklärung dieser Isomerie liesse sich vielleicht in der Weise geben, dass man den einen als ein gechlortes Amarin, den anderen als gechlortes Hydrobenzamid betrachtete.

Nachdem ich in dem Vorstehenden ausführlich die von mir untersuchten Zersetzungsproducte bei der Einwirkung des trocknen Chlorgases auf Hydrobenzamid beschrieben habe, will ich noch einmal kurz die Resultate zusammenfassen und dann mit einigen Worten auf die in der Einleitung gestellte Frage zurückkommen,

0,243 Gr. Subst. 0,117 Gr. HO = 0,013 Gr. H und 0,7186 Gr. $CO_2$ = 0,196 Gr. C.

Für $C_{14}$ $H_5$ N erhält man

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 81,5 | — | 80,7 |
| $H_5$ | 4,8 | — | 5,3 |
| N | — | | — |

Bei den kleinen Mengen Oels, die mir trotz ziemlich grosser Quantitäten angewandten Hydrobenzamids zu Gebote standen und bei der Nähe der Siedepunkte der beiden Produkte ist eine Verunreinigung des Benzonitrils mit dem bei 183° siedenden Oel fast vorauszusehen gewesen. Von diesem gaben bei der Analyse 0,22 Gr. Subst. 0,109 Gr. HO = 0,01211 Gr. H und 0,6135 Gr. $CO_2$ = 0,1673 Gr. C.

Der Körper enthielt substituirtes Chlor. Für die obige Formel des Chlorhydrobenzamids findet man:

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{42}$ | 75,9 | — | 76,0 |
| $H_{17}$ | 5,1 | — | 5,5 |
| Cl | — | | — |
| $N_2$ | — | | — |

Lässt man das Oel kurze Zeit mit Luft oder Wasser in Berührung, so scheiden sich in ihm weisse lange Nadeln aus, die mit kohlensaurem Natron brausen und sich leicht darin lösen. Sie gaben mit Ammoniak ein weisses Salz, in dessen Lösung Silbersalze einen weissen käsigen Niederschlag erzeugten. 0,228 Gr. desselben gaben nach dem Glühen 0,108 Gr. Ag = 47,3 % Ag. Das benzoesaure Silberoxyd verlangt 47,1 % Ag.

Dass das Oel, wie die Bildung von Benzoesäure vermuthen lässt, mit Wasser Bittermandelöl bildet, lässt sich dadurch nachweisen, dass es nach dem Behandeln mit Wasser sich zum Theil mit saurem schwefligsaurem

Natron vereinigt, während das zurückbleibende Liquidum mit Kali geschmolzen Ammoniak entwickelt und auch durch seinen Geruch auf Bezonitril hinweist. Was aus dem Chlor wird, lässt sich nicht sagen. Möglich, aber nicht geprüft wäre folgende Zersetzung:

$$C_{42}\,H_{17}\,Cl\,N_2 + 4HO = 2(C_{14}\,H_6\,O_2) + C_{14}\,H_5\,N + NH_4\,Cl.$$

Die hier angeführten Versuche können nur als vorläufige gelten. Es fehlte mir die nöthige Menge Material und es gehört jedenfalls eine grosse Quantität Hydrobenzamid dazu, um zu einer sicheren Entscheidung zu gelangen. Vorzüglich wäre zu untersuchen, in welcher Weise sich bei der Zersetzung mit Aether das Chlor vertheilt, ob sich vielleicht Substitutionsprodukte des Aethers bilden etc.

Der Hauptversuch III. ergab somit, dass in dem gelben Oele Salmiak in jedenfalls sehr loser Verbindung enthalten ist, da man sich eine tiefgehende Zersetzung durch den Aether kaum denken kann. Die neben Salmiak auftretenden Produkte sind mit ziemlicher Sicherheit Benzonitril und ein Körper, der mit dem Chlorhydrobenzamid gleiche Zusammensetzung zu haben scheint, sich von diesem aber durch sein leichtes Zerfallen in Bittermandelöl, Benzonitril (?) und vielleicht Salmiak unterscheidet. Eine Erklärung dieser Isomerie liesse sich vielleicht in der Weise geben, dass man den einen als ein gechlortes Amarin, den anderen als gechlortes Hydrobenzamid betrachtete.

Nachdem ich in dem Vorstehenden ausführlich die von mir untersuchten Zersetzungsproducte bei der Einwirkung des trocknen Chlorgases auf Hydrobenzamid beschrieben habe, will ich noch einmal kurz die Resultate zusammenfassen und dann mit einigen Worten auf die in der Einleitung gestellte Frage zurückkommen,

ob Hydrobenzamid als Tribenzolamin zu betrachten sei und inwiefern meine Resultate eine dieser Ansicht günstige oder ungünstige Deutung gestatten.

Ich fand, dass Hydrobenzamid mit trocknem Chlorgas behandelt zwei Atome desselben ohne Salzsäureentwicklung aufnehme und damit ein gelbes Oel bilde, dessen Constitution völlig unklar geblieben ist, dass sich dieses Oel in Berührung mit Wasser in Benzaldehyd, Benzonitril, Salzsäure und Salmiak umsetze, dass es beim Erwärmen auf 200° sich zerlege in Salzsäure, ein gechlortes Hydrobenzamid, zwei salzsaure Basen und einen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Körper, ohne dass die Zusammensetzung dieser drei letzten Verbindungen irgend welchen Zusammenhang mit Hydrobenzamid oder sonst einen bekannten Körper zeigten. Durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Chlorhydrobenzamid erhält man dessen einfache Nitroverbindung, welche sich mit Schwefelammonium in Sulphobenzamid, Benzonitril, Salzsäure und Wasser umsetzt. Durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf das Chlorhydrobenzamid entsteht das einfach nitrirte Phenylcyanür, während die daneben auftretenden Produkte noch nicht untersucht sind.

Mit wasserfreiem Aether zersetzt sich das ursprüngliche gelbe Oel in Salmiak, Benzonitril und eine Verbindung, die vielleicht die Zusammensetzung des Chlorhydrobenzamids hat.

Der aus diesen Resultaten zu ziehende Schluss in Beziehung auf die Frage nach der Constitution des Hydrobenzamids, ist somit kurz der, dass keines der Zersetzungsprodukte auch nur entfernt darauf hinweist, dass wir das Radikal Benzol im Hydrobenzamid anzunehmen hätten, indem dasselbe nirgends wieder auftritt, vielmehr aus dieselben alle auf Benzonitril und Bitterman-

delöl führen oder auf Körper mit noch gänzlich unverwerthbaren Formeln.

Die Untersuchung spricht somit durch ihre negativen Resultate gegen die Identität von Hydrobenzamid und Tribenzolamin, ohne jedoch weder direkt das Gegentheil zu beweisen, noch eine andere Ansicht über die Constitution desselben zu rechtfertigen. Die Frage muss fürs Erste noch völlig offen gelassen werden, bis weitere Versuche ein endgültiges Urtheil gestatten.

---

**Notiz über die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf unreines Bittermandelöl.**

Ich führte oben in dem vorhergehenden Abschnitte S. 10 an, dass zuerst Laurent das Hydrobenzamid dargestellt und beschrieben habe, und zwar machte er seine Versuche hierüber mit dem bei 180° rectificirten Bittermandelöl. In einer späteren Arbeit, die sich in den Annalen Vol. 21 p 130 findet, liess er wässriges Ammoniak auf unreines Bittermandelöl einwirken und erhielt hiebei mehrere Verbindungen, deren Trennung er durch Umkristallisiren erreicht zu haben glaubte.

Ich will mich hier nicht aufhalten bei einer näheren Beschreibung dieser sehr schwierig zu trennenden und mangelhaft untersuchten Körper. Sie haben zwar alle Namen erhalten, ohne dass jedoch ihre Formeln gesichert oder nur wahrscheinlich wären. Weder ihr constantes Auftreten überhaupt noch die Umstände, unter denen sie sich in geringerer oder grösserer Menge bilden, sind näher untersucht, vielmehr bewegen wir uns hier in einem Gebiete noch höchst unbekannter Verbindungen. Erst wenn man grössere Mengen sicher reiner Substanzen aus dieser Gruppe vor sich hätte, könnte man durch eine grosse Reihe von Analysen und mit

Zuhülfenahme der Zersetzungsprodukte Formeln aufstellen. Sehr gewagt dagegen ist es, wie in diesen Arbeiten geschieht, auf eine oder höchstens zwei Elementaranalysen hin so unwahrscheinliche Formeln aufzustellen, wie zum Beispiel die des Azobenzoidin $C_{86} H_{37} N_5$, von der Laurent selbst es ungewiss lässt, ob sie nicht vielleicht $C_{86} H_{35} N_5$ ist.

Ich habe zwar in dem Folgenden, wo die Analysen es erforderten, Namen und Formeln dieser Körper beibehalten, ohne jedoch damit sagen zu wollen, dass ich dieselben für ausgemacht halte. Vielmehr war mein Bestreben dahin gerichtet, durch Untersuchung einiger Zersetzungsprodukte einen Zusammenhang mit dem Ausgangspunkte, dem Bittermandelöl aufzufinden, womöglich in demselben das Radikal Benzoyl oder Benzol nachzuweisen.

Die Untersuchungen sind jedoch noch nicht abgeschlossen, vielmehr ist in diesem Augenblicke Professor Limpricht mit ihrer Weiterführung beschäftigt und werde ich die Resultate, zu denen derselbe bis jetzt gelangt ist, durch Einschluss in die Zeichen „—“ andeuten.

Da gleich zu Anfang meiner Versuche beim Zusammenbringen von wässrigem Ammoniak mit Bittermandelöl, das ich durch Zersetzung seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem Alkali ohne nachherige Fractionirung erhalten hatte, eine harzartige Masse sich bildete statt der festen Kristalle von Hydrobenzamid, so lag mir vor Allem daran zu erfahren, welches die Ursache dieses so verschiedenen Verhaltens des Oeles sei.

Laurent spricht bei seinen Versuchen stets nur von rohem Bittermandelöl und meint damit wohl das Käufliche. Anderwärts wird der Blausäuregehalt als ursächliches Moment angeführt. Durch die vorherige Behandlung mit saurem schwefligsaurem Alkali war je-

doch auch diese ausgeschlossen. Auch die Concentration des angewandten Ammoniaks zeigte sich ohne allen Einfluss. Ich fand nun aber, dass bei der Destillation die letzten Antheile von Oel stets dunkelbraun sich färbten und dickflüssig wurden; dass wenn ich die Temperatur einige Grade über 180° gehen liess, ein gelbes Oel mit überdestillirte und dass dieses die Eigenschaft habe, selbst in kleinen Mengen dem Benzaldehyd beigemengt, auf die angegebene Weise die Einwirkung des Ammoniaks zu modificiren.

Ich wurde auf diesen Umstand zu spät aufmerksam, um bedeutendere Quantitäten desselben sammeln zu können, machte daher nur die Beobachtung, dass es mit der Luft in Berührung, wie der Benzaldehyd sich in Kristalle umwandle. Ob es im rohen Bittermandelöl vorgebildet oder ein Zersetzungsprodukt desselben bei dem Reinigungsprocesse ist, weiss ich nicht zu sagen. Es war unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Aether und Alkohol und destillirte besonders leicht mit den Wasserdämpfen über. Sein Vorkommen zeigte sich ferner nicht als eine vereinzelte Erscheinung, sondern bei mehreren Portionen Bittermandelöl, die aus Hannover und Frankfurt a. M. bezogen waren.

Brachte ich den nicht durch Destillation gereinigten Benzaldehyd mit dem dreifachen Volumen verdünnten oder dem gleichen Volumen concentrirten Ammoniaks zusammen und liess ihn unter häufigem Umschütteln etwa 24 Stunden stehen, so hatte sich derselbe in eine gelbe dickflüssige Masse verwandelt, die mit der Zeit durch in ihr sich bildende Kristalle immer consistenter wurde. Nach etwa 8 Tagen war sie zu einem zusammenhängenden zähen gelben Klumpen geworden, in dem sich ein nach etwa 4 Wochen ebenfalls fest werdendes Oel und weisse Kristalle unterscheiden liessen.

Die beste Art dieses Gemenge zu reinigen scheint mir das Umkristallisiren aus starkem Weingeist, wobei schon unter 75° die ganze Masse sich verflüssigt und dann sehr leicht in dem kochenden Alkohol löst. Beim Erkalten erhält man dann schön weisse Kristallcrusten. Analysen mit Kristallen aus verschiedenen Kristallisationen ergaben mir, dass ich es mit einem Gemenge zu thun habe. Dasselbe scharf zu trennen ist bist jetzt nicht gelungen.

Ich will nur die mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Analysen anführen, welche mit drei Portionen von verschiedener Kristallisation gemacht wurden.

1) Weiche, leicht lösliche Kristalle 0,166 Gr. S lieferten 0,09 Gr. HO und 0,514 Gr. C entsprechend 84,4 % C und 6,0 % H.
   0,1915 Gr. S gaben 0,018007 Gr. N = 9,4 % N.
2) Härtere, schwerer lösliche Kristalle gaben in 0,223 Gr. S 0,115 Gr. HO und 0,685 Gr. $CO_2$ entsprechend 5,7 % H und 83,3 % C.
   0,189 Gr. S gaben 0,018522 Gr. N = 9,8 % N.
3) Sehr harte, schwerlösliche Kristalle 0,173 Gr. S lieferten 0,0885 Gr. HO und 0,533 Gr. $CO_2$ entsprechend 5,6 % H und 84,0 % C.
   0,148 Gr. S lieferten 0,014406 Gr. N = 9,7 % N.

Ich glaube aus diesen Analysen den Schluss ziehen zu können, dass alle drei Portionen nur in verschiedenen Verhältnissen denselben Körper enthalten, nämlich eine mit Hydrobenzamid isomere Verbindung $C_{42}H_{18}N_2$, welche entspricht 84,5 % C, 6,0 % H und 9,5 % N. Dieselbe scheint verunreinigt durch verschiedene Mengen eines oder mehrerer anderer Körper, deren reine Abscheidung bis jetzt nicht gelungen ist.

Ich konnte daher auch keine constanten Resultate bei der Bestimmung der Aufnahme von trocknem Salz-

säuregas erhalten, dieselben näherten sich nur zwei Atomen Salzsäure auf ein Atom einer Verbindung von der Formel $C_{42}$ $H_{18}$ $N_2$.

Es nahmen nämlich von den unter 1) zuletzt aufgeführten weichen Kristallen 0,408 Gr. S 0,091 Gr. Salzsäure auf, welches entspricht 18,2 % der neuen Verbindung, während die Formel $C_{42}$ $H_{18}$ $N_2$, 2HCl 19,4 % HCl verlangt. Spätere Versuche ergaben 19,2 % HCl. Etwas weniger wurde von den harten Kristallen aufgenommen. Wurden die so erhaltenen salzsauren Verbindungen in wässrigem Alkohol gelöst, so zersetzten sie sich rasch unter Abscheidung von Bittermandelöl.

„Wird die unter 1) als weiche leichtlösliche Kristalle angeführte Verbindung mit verdünnter Salzsäure und Weingeist erwärmt, so entweicht Blausäure und es bleibt eine aus feinen Nadeln bestehende in Weingeist schwer lösliche Verbindung A ungelöst, während eine salzsaure Basis in Lösung geht. Die quantitativen Bestimmungen der Blausäure ergaben aus 1,015 Gr. S 0,230 Gr. AgCy entsprechend 4,4 % Cy.

Mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure erwärmt gaben 0,324 Gr. S 0,110 Gr. AgCy = 6,6 % Cy
und 0,6745 Gr. S 0,195 Gr. AgCy = 5,6 % Cy.

Die salzsaure Basis kristallisirt sehr schwierig aus der Lösung. Dieselbe wurde daher mit Wasser vermischt und mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag aus heissem Weingeist auskristallisirt. Bei 100° ohne zu schmelzen getrocknet gaben 0,221 Gr. S 0,124 Gr. HO und 0,687 Gr. $CO_2$ 0,224 Gr. S 0,0216 Gr. N = 9,7 % N.

Die Verbindung $C_{42}$ $H_{18}$ $N_2$ giebt

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{42}$ | 84,5 | — | 84,7 |
| $H_{18}$ | 6,0 | — | 6,2 |
| $N_2$ | 9,5 | — | 9,7 |

Die schwerlösliche Verbindung A zeigte sich ebenfalls als eine salzsaure Basis. Ihre Analyse gab in
0,1635 Gr. S 0,095 Gr. HO und 0,352 Gr. $CO_2$ entsprechend 6,4 % H und 58,7 % C.
0,1245 Gr. lieferten 0,01333 Gr. N entsprechend 10,7 % N. —"

Dieselbe Verbindung hatte ich früher erhalten beim Behandeln der noch ungetrennten Kristallmasse mit concentrirter Salzsäure. Erwärmte ich dieselbe nämlich mit dieser Säure, so fand ein Zerfallen der Kristalle unter starker Gasentwicklung statt, das Gas war Blausäure. Wurde der Versuch in einer Retorte ausgeführt, so liess sich im Destillat Bittermandelöl nachweisen.

Es blieb ein gelber Kristallbrei zurück, der sich in kochendem Wasser vollständig löste. Beim Abdunsten der Lösung schieden sich weisse Kristalle ab, die zum Theil völlig unlöslich waren in reinem Wasser, löslich in salzsäurehaltigem, und zum Theil in Alkohol leicht löslich. Ueber Schwefelsäure getrocknet bräunten sie sich rasch. In ihrer Lösung gab Kali einen weissen Niederschlag.

Analysen der in Alkohol schwer löslichen Verbindung gaben in 0,2755 S 0,154 Gr. HO = 0,0171 Gr. H und 0,5945 Gr. $CO_2$ = 0,16216 Gr. C.
0,251 Gr. S 0,1325 Gr. HO = 0,0147 Gr. H und 0,5445 Gr. $CO_2$ = 0,1485 Gr. C.
0,428 Gr. S 0,04022 Gr. N 0,4085Gr. S 0,04133 Gr. N 0,297 Gr. S 0,295 Gr. AgCl = 0,0729 Gr. Cl.

Die Formel $C_{14}$ $H_7$ N, HCl verlangt

| | berechnet | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 59,5 | — | 59,2. | 58,86 |
| $H_8$ | 5,7 | — | 6,2. | 5,8 |
| N | 9,9 | — | 9,4. | 10,1 |
| Cl | 24,9 | — | 24,6. | — |

Wird die Lösung dieser salzsauren Basis mit Platinchlorid versetzt, so fällt ein gelbes Platinsalz nieder, das kein Kristallwasser enthält und bei 100° getrocknet giebt in 0,354 Gr. S 0,0962 Gr. HO = 0,0107 Gr. H und 0,3475 Gr. $CO_2$ = 0,09477 Gr. C.

0,499 Gr. S 0,1592 Gr. Pl 0,3815 Gr. S 0,1185 Gr. Pl.

Die Verbindung $C_{14}$ $H_7$ N, HCl, $PlCl_2$ verlangt

| | berechnet | | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{14}$ | 27,1 | — | 26,77 |
| $H_8$ | 2,6 | — | 3,0 |
| Pl | 31,7 | — | 31,1. 31,9 |

Nähere Untersuchungen müssen lehren, ob wir diesem Körper die rationelle Formel

$$N \left\{ \begin{matrix} C_{14} H_6 \\ H \end{matrix} \right. HCl, PlCl_2$$ geben dürfen.

Wurde das aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak erhaltene noch ungetrennte Gemenge in einer Retorte über freiem Feuer erhitzt, so ging zuerst eine grüngelbe öligte Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu weissen Kristallen erstarrte. Dieselben sind keine Benzoesäure, scheiden sich mit Kali gekocht und darin gelöst beim Erkalten unverändert wieder ab, lösen sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und Aether. Bei über 300° entwickelten sich unter Abscheidung von Kohle braunrothe Dämpfe, die im Halse der Retorte zu einer mit braunem Harze gemengten kristallinischen Masse erstarrten.

Man zieht das Harz mit kaltem Aether aus und kristallisirt die zurückbleibenden weissen Kristalle aus starkem Alkohol um.

Die Analysen des beim Erkalten sich abscheidenden Körpers deuten darauf hin, dass er ein Gemenge aus zwei Verbindungen ist, ohne dass es mir gelungen wäre, dieselben rein zu trennen. Man findet nämlich in

0,203 Gr. S 0,1014 Gr. HO = 0,01127 Gr. H und 0,62447 Gr. $CO_2$ = 0,17031 Gr. C.

0,2168 Gr. S 0,109 Gr. HO = 0,0121 Gr. H und 0,667 Gr. $CO_2$ = 0,1819 Gr. C.

0,186 Gr. S 0,09 Gr. HO = 0,01 Gr. H und 0,57 Gr. $CO_2$ = 0,152 Gr. C.

0,1837 Gr. S 0,012612 Gr. N und in 0,2005 Gr. S 0,01381 Gr. N.

Die Verbindung enthält somit noch Sauerstoff und ihre Formel nähert sich am meisten der des Benzoinams = $C_{56} H_{24} N_2 O_2$, welche verlangt

| | berechnet | | gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{56}$ | 83,1 | — | 83,5. | 83,8. | 83,9 |
| $H_{24}$ | 5,9 | — | 5,3. | 5,5. | 5,5 |
| $N_2$ | 6,9 | — | 6,8. | 6,8. | — |
| $O_2$ | 4,1 | — | — | — | — |

Eine andere Reihe von Analysen ergaben in

0,197 Gr. S 0,1035 Gr. HO = 0,0115 Gr. H und 0,617 Gr. $CO_2$ = 0,1683 Gr. C.

0,145 Gr. S 0,0725 Gr. HO = 0,008 Gr. H und 0,455 Gr. $CO_2$ = 0,115 Gr. C.

Entsprechend 5,5% u. 5,8% H, sowie 85,2% u. 85,5% C.

Am wahrscheinlichsten jedoch ist mir, dass auch diese Destillationsprodukte einen mit Hydrobenzamid isomeren oder polymeren Körper enthalten, vielleicht Lophin $C_{42} H_{18} N_2$ verunreinigt durch eine in ihren physikalischen Eigenschaften diesem ähnliche Verbindung.

Trotz der Unklarheit aber, welche noch über die wahre Natur eines grossen Theils der in diesem anhangsweisen Abschnitte besprochenen Verbindungen herrscht, glaube ich doch die Hoffnung aussprechen zu können, dass die hier angegebenen Resultate im Verein mit den Versuchen, welche in diesem Augenblicke über diese Gruppe im Werke sind, wenigstens über einige Glieder derselben, Licht verbreiten werden.